

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to amelioration of the washing technique of a silicon wafer and its washing approach, and a using ozone water in detail silicon wafer.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the natural oxidation film was formed in the front face, and the silicon wafer after washing was supplied to the device process. This is covering an activity silicon side with the natural oxidation film, and is for preventing adsorption of a contaminant etc.

[0003] The washing approach for obtaining such a silicon wafer was growing up the natural oxidation film into the front face by SC2 (HCl/H₂O₂) washing after the soak cleaning for example, in HF solution.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, if it was in such a conventional silicon wafer, the technical problem that boron was contained in the natural oxidation film at high concentration occurred. For example, it was two or more [10¹² //cm]. Therefore, this boron B might do the bad influence at the device process.

[0005]

[Objects of the Invention] Then, this invention sets it as that purpose to offer the silicon wafer which eliminated the bad influence in a device process by offering the silicon wafer with the natural oxidation film which reduced surface boron concentration. Moreover, this invention sets it as that purpose to offer the washing approach for producing the silicon wafer with the natural oxidation film which reduced boron concentration.

[0006]

[Means for Solving the Problem] Invention according to claim 1 is the silicon wafer in which the natural oxidation film with a thickness of 5-7Å was formed on the front face, and is the silicon wafer which managed the boron concentration in this natural oxidation film or less [10¹⁰ //cm] to two.

[0007] Invention according to claim 2 is the washing approach of a silicon wafer of having made this silicon wafer immersed into the pure water containing at least 3-10 ppm of ozone, after washing a silicon wafer with a rare fluoric acid solution. If 10 ppm is exceeded, immersion time amount becomes long and control of immersion time amount is difficult in less than 3 ppm. The silicon wafer after HF washing is made preferably immersed for 15 seconds into 8 ppm ozone water (to let O₂ which electrolyzed ultrapure water be a raw material).

[0008]

[Function] In invention according to claim 1, since boron concentration was reduced, the bad influence in a device process will decrease sharply. For example, management of dopant concentration becomes easy and formation of the device of a request property becomes easy.

[0009] In invention according to claim 2, natural oxidation thickness can be made into 5-7Å (0.5-0.7nm), and boron concentration can be reduced or less [10¹⁰ //cm] to two. Metal contamination of a silicon wafer front face can also be reduced to coincidence. For example, concentration, such as aluminum, Fe, and Cu, can be reduced less than [10⁹ //cm] to two.

[0010]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, one example of this invention is explained with reference to a drawing.

Drawing 1 - drawing 5 are drawings for explaining the washing approach of the silicon wafer concerning one example of this invention. Drawing 1 shows the relation between natural oxidation thickness and the immersion time amount to ozone water. Drawing 3 shows the relation between natural oxidation thickness and the immersion time amount to ozone water. Drawing 4 shows the relation between boron concentration and the immersion time amount ozone water.

[0011] The ozone water washing station shown in drawing 1 connects the ozone water generator 12 with a flush tank

11. The silicon wafer 13 after HF washing is held at a rack 14, and it is immersed into this flush tank 11.

[0012] The relation between the concentration of ozone water and the immersion time amount of an ozone underwater silicon wafer is shown in drawing 2. This immersion time amount is time amount required for the natural oxidation film of a silicon wafer front face to grow up into 5-7A (0.5-0.7nm). XPS with well-known measurement of natural oxidation thickness -- it is based on law. Moreover, washing processing with a rare HF acid solution is performed to the silicon wafer immersed as pretreatment. The condition is HF:H₂O=1:100. The range of 3-10 ppm becomes what has suitable natural oxidation thickness and boron concentration so that this graph may show. Measurement of boron concentration is performed by the well-known SIMS method.

[0013] When the silicon wafer after HF processing is immersed in 8 ppm ozone water, the growth rate of the natural oxidation thickness is shown in drawing 3. measurement of natural oxidation thickness -- XPS -- it carried out by law. Consequently, it has checked that desired thickness (5A or more) was obtained by the immersion for 15 seconds

[0014] The relation of the boron concentration in the immersion to the same ozone water is shown in drawing 4. In order to hold boron concentration in the suitable range, it turns out by the time amount for less than 15 seconds that is good. In addition, measurement of boron concentration is based on the SIMS method.

[0015] Moreover, the following table shows the relation between boron concentration and PN reversal property.

Boron concentration shows that the property of PN reversal is changing. In addition, measurement of PN reversal was performed by measurement of well-known leakage current. That is, when P type, a 10-ohm silicon wafer, and N type and a 10-ohm silicon wafer are made to rival, leakage current is measured for PN reversal of the lamination interface. Degree table shows the measurement result.

[0016]

[Table]

ボロン濃度	反転率
10 ¹² 個/cm ²	100 %
10 ¹⁰ 個 /cm ²	0 %

[0017]

[Effect of the Invention] According to the silicon wafer concerning this invention, effectiveness, such as raising the yield in a device process, can be done so. Moreover, the silicon wafer with which boron concentration was reduced is producible. Moreover, according to this silicon wafer, it is effective in the ability to also perform lamination good. Moreover, on resistance by VDMOS can also be lowered.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-190994

(43) 公開日 平成9年(1997)7月22日

(51) Int. CL.⁶
H 0 1 L 21/304識別記号 片内整理番号
3 4 1P I
H 0 1 L 21/304技術表示箇所
3 4 1 L

審査請求 未請求 請求項の数 1 書面 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-300785

(22) 出願日 平成8年(1996)10月7日

(31) 優先権主張番号 0 0 4 8 1 9

(32) 優先日 1996年10月5日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 590000879

テキサス インスツルメンツ インコーポ
レイテッドアメリカ合衆国テキサス州ダラス、ノース
セントラルエクスプレスウェイ 13500

(72) 発明者 マイケル エフ. パス

アメリカ合衆国 テキサス州プラノ、バル
パード 2913

(72) 発明者 ジン-グー パーク

大韓民国アンサン 425-791, ハンヤン
ユニバーシティ, ディパートメント オブ
メタラジィ アンド マテリアルズ
エンジニアリング内

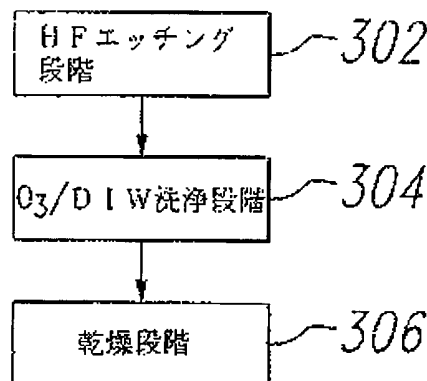
(74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

(54) 【発明の名称】 ケイ酸残留物の生成を防止のためのフッ酸処理後の脱イオン水/オゾン洗浄

(57) 【要約】

【課題】 半導体装置の製造工程において、ウエハの上にケイ酸が生成されるのを防止する方法を提供する。

【解決手段】 本発明の方法は、シリコン基板またはシリコン特性体の少なくとも一部分を露出するためにシリコン・ウエハの上に形成された酸化物の一部分を除去する段階と、前記シリコン・ウエハにオゾン化された溶液、好ましくは脱イオン水、を作用させることにより前記シリコン・ウエハを洗浄する段階と、前記シリコン・ウエハを乾燥する段階と、を有する。前記ウエハにオゾン化された溶液を作用させる前記段階の期間中に、前記シリコン・ウエハの上に薄い酸化物が作成される。酸化物の前記部分が除去された後、露出されたシリコン表面は疎水性になるが、前記露出されたシリコン表面がオゾン化された溶液の作用を受けると、前記シリコン・ウエハの表面は親水性になり、それによりケイ酸が生成されるのが防止される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコン基板または露出されたシリコンの少なくとも一部分を露出する段階と、

シリコン・ウエハをオゾン化された溶液の中に浸す段階と、

前記シリコン・ウエハを乾燥する段階と、

を有する、シリコン・ウエハの上に作成された電子装置の露出したシリコンの上に少なくとも1つの水マークが生成するのを防止する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体装置の製造および処理工程に関する。さらに詳細に言えば、本発明は、フッ酸エッチングの後の洗浄工程に関する。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】 典型的な処理工程の環境の中では、空気中にさらされているウエハの露出したすべてのシリコン領域の上に、薄い酸化物の層が形成される。この酸化物層の形成は、ウエハが真空容器の中に入られているのでない限り、いつでも起こる。例えば、ウエハが1つの処理容器から別の処理容器に移される時にても、このことは起こる。この薄い酸化物層および他の

適定された元素を除去するために、典型的には、ウエハに対してフッ酸によるエッチングが行われる。

【0003】 酸化物で被覆されたシリコンの表面は親水性である。そして酸化物および水素終止部が除去されることにより、フッ酸でエッチングが行われたシリコン表面は疎水性である。ゲート酸化物健全性 (gate oxide integrity, GOI) と、少数キャリア寿命 (minority carrier lifetime, MCLT) と、前段炉湿式処理における低い金属汚染とに関して、HFによる最終処理は魅力のある処理である。けれども、裸のシリコン表面にHFによる最終処理を行うことは、ウエハから酸化物をHFで除去することにより生ずる、高度に疎水性でかつ反応性の表面が得られる。このHFでエッチングされた表面は、後での洗浄の際の洗浄液の中のケイ酸残留物に対して非常に敏感である。このケイ酸残留物は、エッチング後の洗浄液の中に存在している。ウエハに付着したケイ酸により欠陥が生ずるが、この欠陥は「水マーク (water mark)」と呼ばれ、そして水の乾燥工程の後に生ずる。

【0004】 ゲートの酸化の前のすべての洗浄段階で生じた水マークは、局所的に厚い酸化物を生成することにより、電気的欠陥を生ずる原因となることがある。水マークが生ずる主要な理由の1つは、HFでエッチングされたシリコン・ウエハの疎水性によるものであり、乾燥工程の期間中、複雑なパターンによる湿度度の変化を伴うためである。

【0005】 図1は、典型的なHFエッチングの後の洗

浄工程の図である。まず、HFエッチング段階100に示されているように、HFエッチングを行うことにより、酸化物の薄い層が除去される。この段階が完了した後、ウエハの上の露出したすべてのシリコン表面は疎水性になる。次に、残っているすべてのHFと、HF段階100の後において残っている好ましくない他のすべての元素とを除去するために、このウエハが脱イオン水 (deionized water, DIW) の中に浸される。図1の段階102は、この段階を示す。ウエハが疎水性であるという事実と、DIWの中にコロイド状シリカが存在するという事実とにより、ウエハがDIW液の中にある間に、コロイド状シリカがウエハに付着するであろう。ウエハに付着したこのコロイド状シリカは、ケイ酸または「水マーク」と呼ばれる。

【0006】 次に、段階104において、このウエハを乾燥する段階が行われる。乾燥工程の前に、もしコロイド状シリカがウエハに付着したままであるならば、乾燥工程がいったん完了すると、付着したコロイド状シリカを除去することは極めて困難になる。乾燥段階104は、典型的には、ウエハに加熱されたイソプロピル・アルコール蒸気を作用させることにより行われる。

【0007】 図2aおよび図2bは、典型的なHFエッチング洗浄工程を行った後の結果を示した図である。図2aはメモリ・アレイ200の図である。メモリ・アレイ200はメモリ・セルを有している。これらのメモリ・セルのいくつかは機能するセル (陰の付されていない領域のセル) である。これらはセル202で示されている。けれども、セル204のようないくつかのセルは、機能しないセル (陰の付されている領域のセル) である。それは、これらの領域の中にケイ酸が生成されたためである。

【0008】 図2bは、16メガビットDRAMアレイの上のセンス増幅器領域の図である。領域210は裸のシリコン領域を表す。領域214は絶縁体領域、好ましくは SiO_2 領域、を表す。円形の領域212は、水マークである。換言すれば、領域212は、ケイ酸が付着した裸のシリコン領域を表す。図2aのセル204の場合のように、領域212は、ウエハにコロイド状シリカが付着したために装置に欠陥が生じている領域を表す。

【0009】 したがって、本発明の目的は、半導体ウエハの上の水マークの生成を少なくする (好ましくは、なくする) ことである。さらに詳細に言えば、本発明の目的は、疎水性の表面を親水性の表面にすることである。

【0010】

【課題を解決するための手段】 HFでエッチングされたウエハの表面を親水性にすることは、すべての湿式/乾式工程において、水マークが生成するのを防止する。過酸化水素のような湿式化学剤の中に金属不純物が存在すると、最終の洗浄工程がSC2 (好ましくは H_2O_2 、 HCl 、および H_2O を用いる) 洗浄化学剤を用いる

時、それらが親水性の表面を作ることができても、GOIおよびMCLTを劣化させる。オゾン化された脱イオン水(DIまたはDIW)が、強力な酸化剤としての H_2O_2 の代わりに半導体湿式工程において用いられる。ウエハの洗浄のためにオゾン化された脱イオン水を加えた化学剤を用いる場合、従来の H_2O_2 を基本とするSC2化学剤を用いた場合に比べて、粒子と金属の除去特性が同じ程度である、またはさらに良い、ことが分かった。

【0011】本発明の1つの実施例は、シリコン・ウエハの上に作成されかつシリコン特性体を有する電子装置の露出されたシリコン表面の上に、ケイ酸が生成するのを防止する方法に関する実施例である。前記方法は、シリコン基板またはシリコン特性体の少なくとも一部分を露出するためにシリコン・ウエハの上に形成された酸化物の一部分を除去する段階(段階302)と、前記シリコン・ウエハにオゾン化された溶液、好ましくは脱イオン水、を作用させることにより前記シリコン・ウエハを洗浄する段階(段階304)と、前記シリコン・ウエハを乾燥する段階(段階306)と、を有する。前記ウエハにオゾン化された溶液を作用させる前記段階の間中に、前記シリコン・ウエハの上に薄い酸化物が作成されることが好ましい。前記薄い酸化物の厚さは約6オングストロームないし20オングストロームの程度であることが好ましい。酸化物の前記部分が除去された後、それにより前記シリコン・ウエハおよび/またはシリコン特性体の一部分が露出され、この露出されたシリコン表面は疎水性になる。けれども、前記露出されたシリコン表面がオゾン化された溶液の作用を受けると、前記シリコン・ウエハの表面は親水性になり、それにより、前記シリコン・ウエハまたは前記シリコン特性体の上にケイ酸が生成されるのが防止される。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明は、ウエハの少なくとも一部分が露出したシリコン領域または露出したポリシリコン領域を有するシリコン・ウエハの洗浄に関する。本発明の洗浄は、オゾン化され脱イオン水であることが好ましい溶液による洗浄である。本発明の洗浄は、HFエッチングの後で、かつ水を乾燥させる前において、行うことが好ましい。本発明の1つの目的は、水マークをなくすることである。

【0013】図3は、本発明の1つの実施例の図である。図3におけるHFによるエッチング段階302は、典型的なHFエッチング工程により実行することができる。HFエッチング段階302が重要であることは、段階302による酸化物の除去により、シリコンまたはポリシリコン領域の一部分が露出することである。酸化物がいったん除去され、そしてシリコンまたはポリシリコンが露出すると、ウエハのその部分が疎水性になり、したがって、水マークができやすくなる。前記で説明した

ように、水マーク(またはケイ酸と呼ばれる)とはウエハの一部分にコロイド状シリカが単に付着することである。

【0014】DIW洗浄段階304の中にオゾンを新規に導入することにより、このような付着をなくすることができる。図4aに示されているように、この段階の間中、シリコンまたはポリシリコンの露出した表面の上に、薄い酸化物層(厚さが6オングストロームないし16オングストロームであることが好ましい、8ないし12であることがさらに好ましい)が成長する。この薄い酸化物層はウエハを親水性にし、それにより、DIW溶液の中のすべてのコロイド状シリカを容易に除去することができるようになる(コロイド状シリカがウエハに付着できないようにすることさえも可能である)。

【0015】あふれて流れるDIW洗浄タンクの側面にオゾン発生器を連結することにより、DIWをオゾン化することができる。この連結は、ステンレス・スチール管を用いて行うことができる。オゾンは、酸素のタンクに電荷を単に供給することにより作成することができる。

【0016】図4bは、種々の洗浄工程に対する少数キャリアの寿命(minority carrier lifetime, MCLT)を棒グラフで示した図である。それぞれの棒の高さは、異なる洗浄工程に対して得られたMCLTの値を表す。左から右への順に、洗浄工程は、本発明の洗浄である H_2O_2 洗浄、SC2洗浄(standard-clean-2(標準形洗浄2)、またはSC2とも呼ばれる)、およびHF洗浄である。このSC2洗浄は、典型的には、 HCl 、 H_2O_2 、および H_2O を含む溶液を用いての洗浄である。

【0017】MCLTは、少数キャリアの寿命の測定値である。この少数キャリアの寿命は、マイクロ波による光導電性の減衰の測定によって得られる。この寿命は、ウエハの表面に存在するおよびウエハのバルクの中に実際に存在する、金属汚染物に関連している。したがって、特定の洗浄段階でMCLTの値が大きくなればなる程、金属汚染物の量は少ない。

【0018】図4cは、洗浄工程をいろいろと変えた場合のゲート酸化物健全性(gate oxide integrity, GOI)を示した棒グラフである。グラフの中のそれぞれの棒は、異なる洗浄工程を表す。左から右への順に、洗浄工程は、本発明の洗浄、標準形洗浄2(SC2)、HF洗浄、および H_2O_2 洗浄である。さらに詳細に言えば、これらの工程は、露出されるべきウエハが、本発明の洗浄、またはSC2、またはHF洗浄、または H_2O_2 洗浄のいずれかでまず洗浄され、次にイソプロピル・アルコール蒸気を用いて乾燥され、そして最後にそれぞれのウエハの上に厚さが100オングストロームの SiO_2 膜が成長される。

【0019】GOI(ゲート酸化物健全性)は、もしブ

レークダウン電界が低い(約10mV/cm以下である)ならば、ゲートの下に配置されたSiO₂膜が耐えることができる電界を電気的に測定することにより得られる。このような測定は、生じている金属汚染に対応する。

【0020】本発明について特定の実施例を説明したが、前記説明は、本発明の範囲が前記実施例に限定されることを意味するものではない。本発明のこの他の多くの変更実施例が可能であることは、前記説明から当業者にはすぐに分かるであろう。本発明は、このような変更実施例をすべて包含するものと理解しなければならない。

【0021】以上の説明に関して更に以下の項を開示する。

(1) シリコン基板または露出されたシリコンの少なくとも一部分を露出する段階と、シリコン・ウェハをオゾン化された溶液の中に浸す段階と、前記シリコン・ウェハを乾燥する段階と、を有する、シリコン・ウェハの上に作成された電子装置の露出したシリコンの上に少なくとも1つの水マークが生成するのを防止する方法。

(2) 第1項記載の方法において、前記シリコン基板または前記露出したシリコンの少なくとも一部分を露出する前記段階が前記シリコン・ウェハにフッ化水素溶液を作用させる段階を有する、前記方法。

(3) 第1項記載の方法において、前記シリコン・ウェハにオゾン化された溶液を作用させる段階が前記シリコン・ウェハにオゾン化された脱イオン水を作用させる段階である、前記方法。

(4) 第3項記載の方法において、前記シリコン・ウェハにオゾン化された脱イオン水を作用させる段階が前記シリコン・ウェハを洗浄するために行われる、前記方法。

【0022】(5) 第1項記載の方法において、前記乾燥段階が前記シリコン・ウェハにイソプロピル・アルコール蒸気を作用させることにより行われる、前記方法。

(6) シリコン基板またはシリコン特性体の一部分を疎水性にするために、前記シリコン基板または前記シリコン特性体のその部分を露出する段階と、シリコン・ウェハの前記露出された部分および前記シリコン特性体の前記露出された部分を親水性にするために、前記シリコン・ウェハおよび前記シリコン特性体にオゾン化された溶液を作用させる段階と、前記シリコン・ウェハを乾燥する段階と、を有する、シリコン・ウェハまたはシリコン特性体の露出された部分の上にケイ酸が生成するのを防止する方法。

(7) シリコン基板またはシリコン特性体の少なくとも一部分を露出させるために、シリコン・ウェハの上に形成された酸化物の一部分を除去する段階と、前記シリコン・ウェハにオゾン化された溶液を作用させることに

より前記シリコン・ウェハを洗浄する段階と、前記シリコン・ウェハを乾燥する段階と、を有する、シリコン・ウェハの上に作成されかつシリコン特性体を有する電子装置の露出されたシリコン表面の上にケイ酸が生成するのを防止する方法。

【0023】(8) 第7項記載の方法において、前記オゾン化された溶液がオゾン化された脱イオン水である、前記方法。

(9) 第7項記載の方法において、前記シリコン・ウェハに前記オゾン化された溶液を作用させる前記段階の期間中、薄い酸化物が前記シリコン・ウェハの上に形成される、前記方法。

(10) 第9項記載の方法において、前記薄い酸化物の厚さが約6オングストロームないし20オングストロームである、前記方法。

(11) 第7項記載の方法において、前記シリコン・ウェハに前記オゾン化された溶液を作用させる前記段階により前記シリコン・ウェハが親水性になる、前記方法。

(12) 第7項記載の方法において、酸化物の前記部分が除去された後、前記露出されたシリコン基板またはシリコン特性体が疎水性になる、前記方法。

【0024】(13) 本発明の1つの実施例は、シリコン・ウェハの上に作成されかつシリコン特性体を有する電子装置の露出されたシリコン表面の上に、ケイ酸が生成するのを防止する方法に関する実施例である。前記方法は、シリコン基板またはシリコン特性体の少なくとも一部分を露出するためにシリコン・ウェハの上に形成された酸化物の一部分を除去する段階(段階302)と、前記シリコン・ウェハにオゾン化された溶液、好ましくは脱イオン水、を作用させることにより前記シリコン・ウェハを洗浄する段階(段階304)と、前記シリコン・ウェハを乾燥する段階(段階306)と、を有する。前記ウェハにオゾン化された溶液を作用させる前記段階の期間中に、前記シリコン・ウェハの上に薄い酸化物が作成されることが好ましい。前記薄い酸化物の厚さは約6オングストロームないし20オングストロームの程度であることが好ましい。酸化物の前記部分が除去された後、それにより前記シリコン・ウェハおよび/またはシリコン特性体の一部分が露出され、この露出されたシリコン表面は疎水性になる。けれども、前記露出されたシリコン表面がオゾン化された溶液の作用を受けると、前記シリコン・ウェハの表面は親水性になり、それにより、前記シリコン・ウェハまたは前記シリコン特性体の上にケイ酸が生成されるのが防止される。

【図面の簡単な説明】
【図1】HFエッチングおよびエッチング後の洗浄を実行する典型的な方法の流れ図。
【図2】電子装置の表面のメモリ・アレイの図であって、Aは機能しない複数個のセルを有するメモリ・アレ

【図面の簡単な説明】

【図1】HFエッチングおよびエッチング後の洗浄を実行する典型的な方法の流れ図。

【図2】電子装置の表面のメモリ・アレイの図であって、Aは機能しない複数個のセルを有するメモリ・アレ

イを示した図。Bは水マークを有する16メガビットDRAMアレイの上のセンス増幅器領域の図。

【図3】本発明の1つの実施例を示した流れ図。

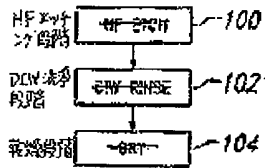
【図4】本発明の1つの実施例に対する特性の図である。Aは本発明の1つの実施例を用いた酸化物層の成長と時間との関係を示すグラフ、Bは種々の洗浄法に対する*

*る少数キャリアの寿命を示すグラフ。Cは種々の洗浄法に対するゲート酸化物保全性を示すグラフ。

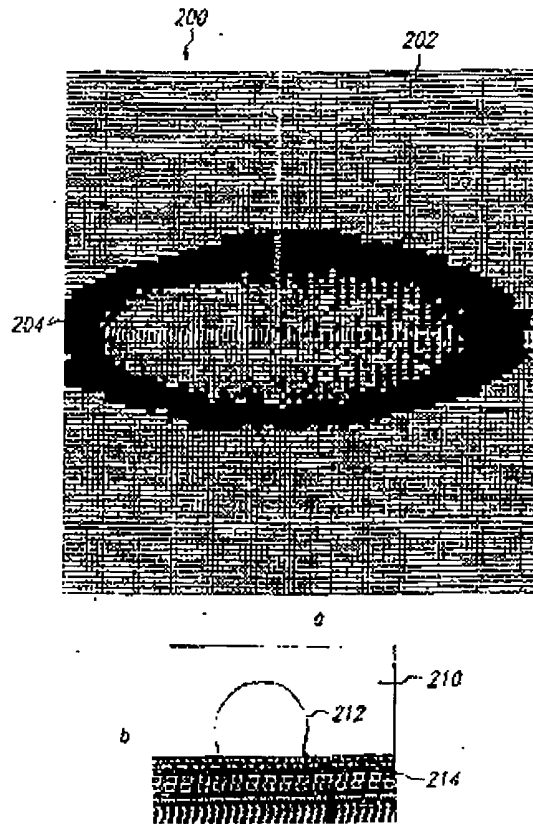
【符号の説明】

302 HFエッチング段階
304 O₂/DIW洗浄段階
306 乾燥段階

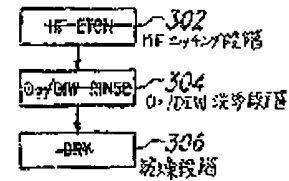
【図1】



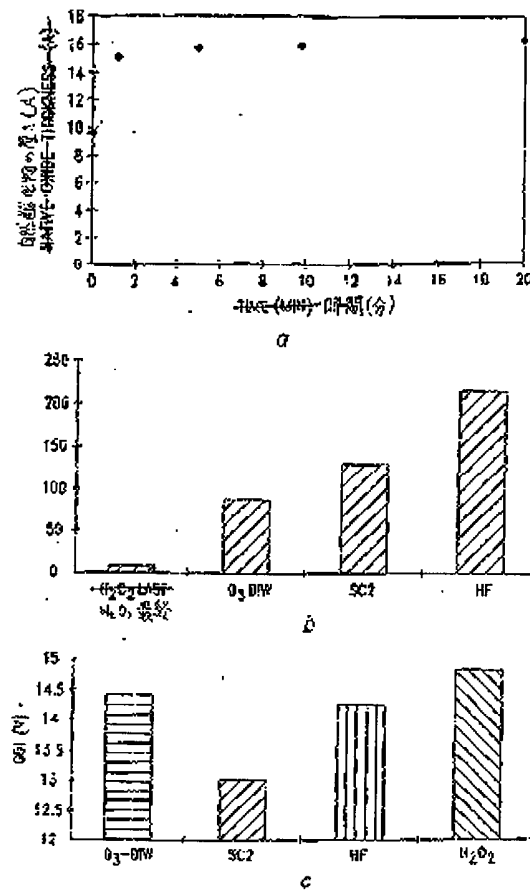
【図2】



【図3】



【図4】



【手続補正音】

【提出日】平成9年1月30日

【手続補正1】

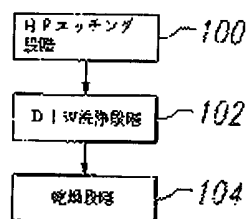
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図1

【補正方法】変更

【補正内容】

【図1】



【手続補正2】

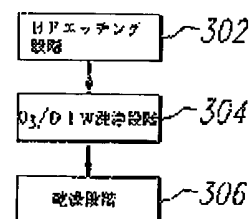
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図3

【補正方法】変更

【補正内容】

【図3】



【手続補正3】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図4

【補正方法】変更

【補正内容】

【図4】

(7)

特開平9-190994

